

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-120628

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl.

C07C 69/76  
 C07C 69/708  
 C07C 69/94  
 C07F 7/08  
 C07F 7/18  
 G03F 7/004  
 G03F 7/039

(21)Application number : 08-293342

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.10.1996

(72)Inventor : NAGATA TAKASHI  
 WATANABE ATSUSHI  
 HATAKEYAMA JUN  
 NAGURA SHIGEHIRO  
 ISHIHARA TOSHINOBU

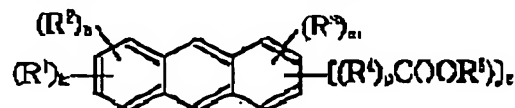
## (54) CARBOXYLIC ACID DERIVATIVE HAVING TRICYCLIC AROMATIC SKELETON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound suitable as a component for a chemical amplification positive type resist material containing a tricyclic aromatic skeleton.

SOLUTION: This carboxylic acid derivative is shown by formula I (R1 to R3 are each H, an alkyl, an alkoxy, etc.; R4 is a bifunctional aliphatic hydrocarbon group, an alicyclic hydrocarbon group, etc., which may contain O, respectively; R5 is an acid unstable group; (p) is 0 or 1; (k) (h) and (m) are each 0-9; (n) is 1-10; k+h+m+n≤10) such as 9-anthracenecarboxylic acid tert-amyl ester.

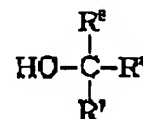
The compound of formula I is obtained by reacting a 9-anthracenecarboxylic acid of formula II with trifluoroacetic acid anhydride, and then with tert-amyl-alcohol of formula III (R6 to R8 are each H, an alkyl, an alkoxy, etc.). Since the compound of formula I has no sublimability, is high in light absorption in the far ultraviolet range and is decomposed in the presence of an acid to liberate a carboxylic acid, the compound has high resolution suitable for fine processing technology.



I



II



III

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

Searching PAJ

2/2 ページ

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3525851

[Date of registration]

27.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-120628

(43)公開日 平成10年(1998)5月12日

(51)IntCl°	識別記号	F I				
C 0 7 C	69/76	C 0 7 C	69/76		A	
	69/708		69/708		Z	
	69/94		69/94			
C 0 7 F	7/08	C 0 7 F	7/08		K	
	7/18		7/18		K	
				審査請求	未請求	請求項の数 2
				FD	(全 23 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-293342

(22) 出願日 平成8年(1996)10月15日

(71)出願人 000032060  
信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 永田 岳志  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 渡辺 淳  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 島山 潤  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

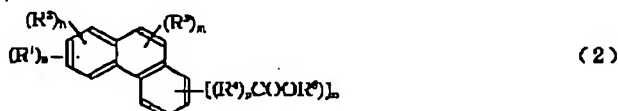
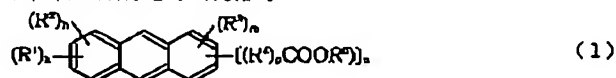
(74)代理人 井畑士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三環式芳香族骨格を有するカルボン酸誘導体

(57) 【要約】

【課題】 微細加工技術に適した高解像性を有し、特に高反射基板上で用いた場合でも定在波やハレーションの発現がない化学増幅ポジ型レジスト材料を与えることができ、化学増幅ポジ型レジスト材料の成分として好適な



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はH、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルケニル基又はアリール基、R<sup>4</sup>はそれぞれを含んでもよい2価の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は酸素原

化合物を得る。

【解決手段】 下記一般式(1)又は(2)で示される三環式芳香族骨格を有するカルボン酸誘導体。

【化1】

す、 $R^5$ は酸不安定基、 $p$ は0又は1、 $k$ 、 $h$ 、 $m$ は0  
 ～9、 $n$ は1～10、 $k+h+m+n \leq 10$ を満足す  
 る。)

(2)

特開平10 120628

1

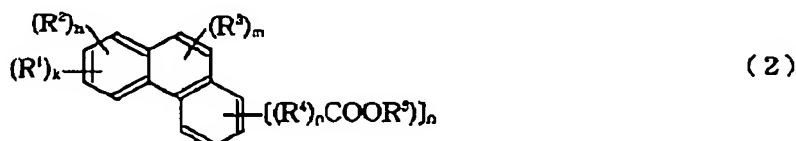
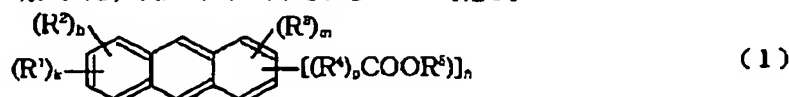
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)又は(2)で示される

三環式芳香族骨格を有するカルボン酸誘導体、

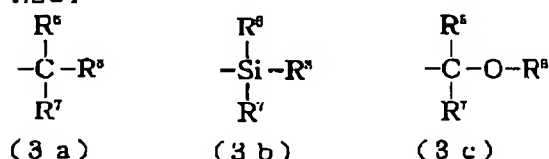
【化1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基である。 $R^4$ は酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子であり、 $R^5$ は酸不安定基である。 $p$ は0又は1である。 $k$ 、 $h$ 、 $m$ はそれぞれ0～9の整数、 $n$ は1～10の整数で、かつ $k+h+m+n \leq 10$ を満足する。)

【請求項2】 一般式(1)又は(2)の $R^5$ で示される酸不安定基が、下記一般式(3a)、(3b)又は(3c)で示される基である請求項1記載のカルボン酸誘導体。

【化2】



(式中、 $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基を含んでいてもよいが、 $R^6 \sim R^8$ の全てが水素原子であってはならない。また、 $R^6$ と $R^7$ は互いに結合して環を形成していてもよい。 $R^9$ は直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基を含んでいてもよい。また、 $R^9$ は $R^8$ と結合して環を形成していてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、遠紫外線・電子線・X線などの高エネルギー線に対して高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像することによりパターン形成できる、微細加工技術に適した化学増幅ポジ型レジスト材料の成分として好適な新規な三環式芳香族骨格を有するカルボン酸誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。 $g$ 線(436nm)もしくは*i*線(365nm)を光源とする光露光では、おおよそ0.5 $\mu$ mのパターンルールが限界とされており、これを用いて製作したLSIの集積度は、16MビットのRAM相当までとなる。しかし、LSIの試作はすでにこの段階までできており、更なる微細化技術の開発が急務となっている。

【0003】このような背景により、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。遠紫外線リソグラフィは、0.3～0.4 $\mu$ mの加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用する技術が注目されている。近年開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等)は、感度、解像性、ドライコッチング耐性が高く、優れた特徴を有した遠紫外線リソグラフィに特に有望なレジスト材料である。

【0004】ところで、化学増幅ポジ型レジスト材料をいわゆる高反射基板(アルミニウム基板、シリコン基板、フォトリソ用クロム基板などの光反射率の高い基板)上で用いた場合に問題となる現象として、定在波やハレーションがある。ここで定在波とは、平らな高反射基板上で露光の際にポジ型レジスト膜を感光させた光が

(3)

特開平10-120628

3

4

基板上で反射し、更にレジスト膜表面で反射する事を繰り返すことにより、レジスト膜内に光の干渉による定在波（定常波）が生じ、結果として側壁が波打つことをいう。一方、ハレーションとは、実デバイスのように凹凸のある基板上で反射光が斜めに反射して本来感光すべきでない領域で感光させてしまい、解像度の低下やパターン寸法の細りを招く現象をいう。

【0005】一般に、これらを解決する手段としては、基板上又はレジスト膜上に反射防止膜を塗布する方法が用いられるが、この塗布のために工程が増えることは量産技術としては好ましいものでない。

【0006】また、定在波の発現やハレーションを抑制するもう一つの手段として、低透過率レジスト材料を使用する方法がある。これは、反射防止膜を用いるかわりにレジスト膜自体を吸光度の高いものとする事により、光の干渉を抑える技術である。その例として、レジスト膜の光透過率を下げるためにオイルインロー等の吸光性材料を添加したレジスト組成物（特公昭51-37562号公報など）が提案されている。

【0007】しかし、このような化合物を吸光性材料として用いた場合には、前記化合物がブリークによりレジスト膜中から揮散してしまい、ハレーションや定在波の防止効果が不充分となるのみならず、ピンホールを生じたり、レジスト膜と基板との密着性を損なう等の欠点を有し、結果として感度、パターン形状、解像性等の諸特性が損なわれ、レジスト材料としての総合的な性能が不充分であった。

【0008】更に、ステレン系化合物のβ位の炭素にシアノ基、エステル基、カルボキシル基など電子吸引基が

結合した化合物を添加したレジスト組成物（特公平3-69095号公報、特開平2-269346号公報など）も提案されているが、この場合には感度、昇華性、保存安定性などにおいて向上は見られるものの、解像力や焦点深度等の特性は充分でなかった。

【0009】従って、上記方法は、いずれも定在波の発現やハレーションを効果的に防止し得るものではなく、より有効な技術の開発が望まれる。

【0010】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、  
10 微細加工技術に適した高解像性を有し、特に高反射基板上で用いた場合でも定在波やハレーションの発現がない化学増幅ポジ型レジスト材料を与えることができ、化学増幅ポジ型レジスト材料の成分として好適な三環式芳香族骨格を有するカルボン酸誘導体を提供することを目的とする。

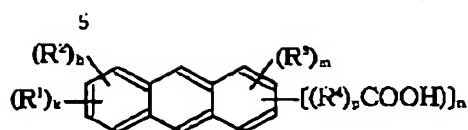
【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記式（5）、（6）で示される三環式芳香族骨格を有するカルボン酸誘導体から容易にかつ安価に合成することができる下記一般式（1）又は（2）で示される三環式芳香族骨格を有するカルボン酸誘導体が、光吸収剤として優れた特性を有し、これが微細加工技術に適した高解像性を有する化学増幅ポジ型レジスト材料の成分として好適で、特に遠紫外線リソグラフィにおいて大いに威力を発揮し得ることを見いだした。

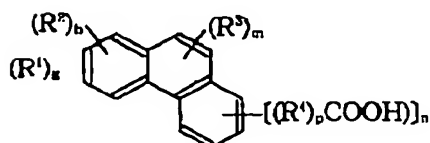
【0012】

【化3】

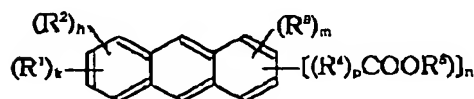
(4)

特開平10-120628  
6

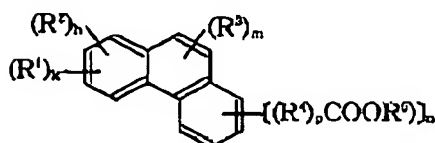
(5)



(6)



(1)



(2)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基である。 $R^4$ は酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子である。 $R^5$ は酸不安定基である。 $p$ は0又は1である。 $k$ 、 $h$ 、 $m$ はそれぞれ0～9の整数、 $n$ は1～10の整数で、かつ $k+h+m+n \leq 10$ を満足する。)

【0013】即ち、化学増幅ボジ型レジスト材料の光吸収剤として、上記式(1)又は(2)で示される化合物の1種又は2種以上からなるものを使用した場合、この光吸収剤は以下の(i)～(iii)のような利点を有する。

(i) 昇華性がない。このため、ハレーションや定在波の防止効果が不十分となったり、ピンホールが生じたり、レジスト膜と基板との密着性が損なわれるといった欠点がない。

(ii) 遠紫外線・電子線・X線などの高エネルギー線、特にKrFエキシマレーザー光の波長である248nm付近に極めて大きな吸収をもつ。よって、これらの高エネルギー線での露光に用いた場合、従来の光吸収剤に比べて少量の添加量で十分な効果が得られる。これについて補足すると、レジスト材料に添加剤を多量に加えると、予想外の悪影響が生じることがある。実際、従

来の光吸収剤は、酸発生剤や溶解阻止剤と同程度かそれ以上の量を添加しないと所望の効果が得られない一方で、木漏光部の膜減りや露光部の溶け残り、あるいは頂の丸みや裾引き等のバターンプロファイルの劣化、更には保存安定性の低下などがおき、結果としては性能向上のための添加によって性能劣化がおくことという矛盾に陥ることが多かった。これに対し、添加量が少なくても充分な効果が得られるとすれば、ある程度の性能が得られたレジスト系に少量を添加することにより望む性能のみを加えることができる。このような意味で、光吸収剤の添加量が少ないというのは、非常に重要な条件である。

(iii) 酸の存在下に分解してカルボン酸を遊離するので、例えばフェノール誘導体と比べてアルカリ水溶液に対する溶解速度の増大が大きい。このため、スカムやブリッジの発生がなく、また、露光前後のアルカリ溶解速度の比(溶解コントラストという)が大きいので、解像度を向上させ得る。

【0014】従って、上記式(1)又は(2)で示される化合物の1種又は2種以上を含む化学増幅ボジ型レジスト材料を遠紫外線・電子線・X線などの高エネルギー線を用いたリソグラフィ(特にKrFエキシマレーザー光)において用いた場合、バターンプロファイルの劣化や解像度の低下を招くことがない。それ故、本発明の新規な化合物は、化学増幅ボジ型レジスト材料の光吸収剤として用いた場合に優れた性能を発揮することができ、高解像度、広範囲の焦点深度を有するレジスト像を得ることができるものである。

【0015】従って、本発明は、上記一般式(1)又は

(5)

特開平10-120628

7

8

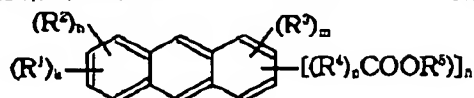
(2) で示される三環式芳香族骨格を有するカルボン酸誘導体を提供する。

【0016】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の新規な三環式芳香族骨格を有するカルボン

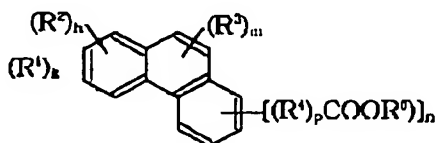
酸誘導体は、下記一般式(1)又は(2)で示されるものである。

【0017】

【化4】



(1)



(2)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基である。 $R^4$ は酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子であり、 $R^5$ は酸不安定基である。 $p$ は0又は1である。 $k$ 、 $h$ 、 $m$ はそれぞれ0～9の整数、 $n$ は1～10の整数で、かつ $k+h+m+n \leq 10$ を満足する。)

【0018】上記式(1)、(2)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基である。直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数1～10のものが好適であり、中でもメチル基、エチル基、イソプロピル基、 $tert$ -ブチル基がより好ましく用いられる。直鎖状又は分岐状のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、 $sec$ -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、ヘキシロキシ基、シクロヘキシロキシ基等の炭素数1～8のものが好適であり、中でもメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 $tert$ -ブトキシ基がより好ましく用いられる。直鎖状又は分岐状のアルコシアルキル基としては、例えばメトキシメチル基、エトキシプロピル基、プロポキシエチル基、 $tert$ -ブトキシメチル基等の炭素数2～10のものが好適であり、中でもメトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシプロピル基、プロポキシシ

チル基等が好ましい。直鎖状又は分岐状のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基のような炭素数2～4のものが好適である。アリール基としては、フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基のような炭素数6～14のものが好適である。

【0019】 $R^4$ は酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子である。なお、式中の $p$ は0又は1であり、 $p$ が0の場合は $-R^4$ 結合部は単結合となる。

【0020】酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基としては、例えばメチレン基、エチレン基、 $n$ -プロピレン基、イソプロピレン基、 $n$ -ブチレン基、 $sec$ -ブチレン基、 $-CH_2O$ 基、 $-CH_2CH_2O$ 基、 $-CH_2OCH_2-$ 基のような炭素数1～10のものが好適であり、中でもメチレン基、エチレン基、 $-CH_2O$ 基、 $-CH_2CH_2O$ 基がより好ましく用いられる。

【0021】酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば1,4-シクロヘキシレン基、2-オキサシクロヘキサ-1,4-イレン基、2-チアシクロヘキサ-1,4-イレン基のような炭素数5～10のものが挙げられる。

【0022】酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基としては、例えばオーフェレン基、 $p$ -フェニレン基、1,2-キシレン-3,6-イレン基、トルエン-2,5-イレン基、1-クメン-2,5-イレン基のような炭素数6～14のもの、あるいは炭素数6～14のアリルアルキレン基(ここでいうアリルアルキレン基は $-CH_2Ph$ 基、 $-CH_2CH_2Ph$ 基、 $-OCH_2Ph$ 基、 $-OCH_2CH_2Ph$ 基などを意味する。なお、 $Ph$ はフェニレン

(6)

特開平10 120628

10

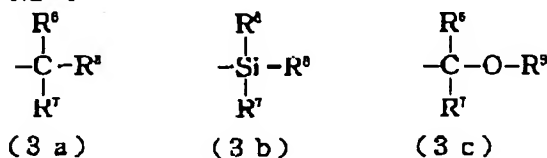
9

基である。)が挙げられる。

【0023】また、 $R^5$ は酸不安定基であるが、酸不安定基とはカルボキシル基を酸の存在下で分解し得る1種以上の官能基で置換したものを意味し、酸の存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を近隣するものである限り特に限定されるものではないが、特に下記一般式(3a)、(3b)、(3c)で示される基が好ましい。

【0024】

【化5】



(式中、 $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基を含んでいてもよいが、 $R^6 \sim R^8$ の全てが水素原子であってはならない。また、 $R^6$ と $R^7$ は互いに結合して環を形成していてもよい。 $R^9$ は直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基を含んでいてもよい。また、 $R^9$ は $R^6$ と結合して環を形成していてもよい。)

【0025】この場合、上記直鎖状又は分岐状のアルキル基、直鎖状又は分岐状のアルコキシ基、直鎖状又は分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状又は分岐状のアルケニル基、アリール基としては、上記 $R^1 \sim R^3$ と同様のものを例示することができる。

【0026】また、式(3a)において $R^6$ と $R^7$ が互いに結合して形成される環としては、例えばシクロヘキシリデン基、シクロペンチリデン基、3-オキソシクロヘキシリデン基、3-オキソ-4-オキサシクロヘキシリデン基、4-メチルシクロヘキシリデン基等の炭素数4~10のものが挙げられる。

【0027】また、式(3b)において $R^6$ と $R^7$ が互いに結合して形成される環としては、例えば1-シラシクロヘキシリデン基、1-シラシクロペンチリデン基、3-オキソ-1-シラシクロペンチリデン基、4-メチル

-1-シラシクロペンチリデン基等の炭素数3~9のものが挙げられる。

【0028】更に、式(3c)において $R^6$ と $R^8$ が互いに結合して形成される環としては、例えば2-オキサシクロヘキシリデン基、2-オキサシクロペンチリデン基、2-オキソ-4-メチルシクロヘキシリデン基等の炭素数4~10のものが挙げられる。

【0029】ここで、上記式(3a)で表わされる基としては、例えばtert-ブチル基、1,1-ジメチルエチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1,1-ジエチルプロピル基等の炭素数4~10の第三級アルキル基のほか、1,1-ジメチル-3-オキソプロピル基、3-オキソシクロヘキシル基、1-メチル-3-オキソ-4-オキサシクロヘキシル基などの3-オキソアルキル基が好適である。

【0030】上記式(3b)で表わされる基としては、例えばトリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、ジメチルプロピルシリル基、ジエチルメチルシリル基、トリエチルシリル基等の炭素数3~10のトリアルキルシリル基が好適である。

【0031】上記式(3c)で表わされる基としては、例えば1-メトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-エトキシイソプロピル基、1-n-プロポキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-i-ブトキシエチル基、1-tert-ペンタキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-(2'-n-ブトキシエトキシ)エチル基、1-(2'-エチルヘキシル)オキシエチル基、1-

(4'-アセトキシメチルシクロヘキシルメチルオキシ)エチル基、1-(4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシメチル)シクロヘキシルメチルオキシ)エチル基、2-メトキシ-2-プロピル基、1-エトキシプロピル基、ジメトキシメチル基、ジエトキシメチル基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラニル基等の炭素数2~8のものが好適である。

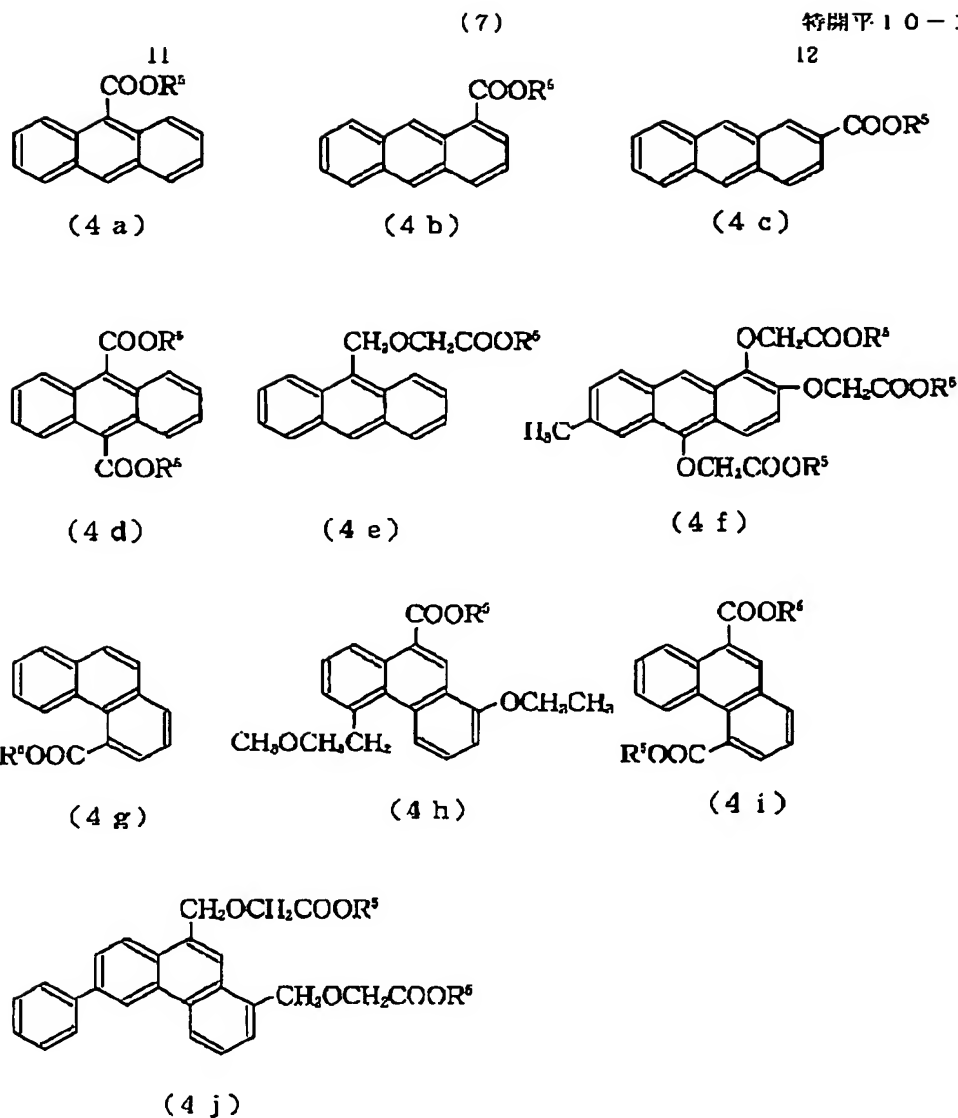
【0032】なお、上記式(1)、(2)において、k、h、mはそれぞれ0~9の整数、nは1~10の整数で、 $k+h+m+n \leq 10$ を満足する。

【0033】上記式(1)、(2)の化合物の好ましい具体例としては、下記(4a)~(4j)で示される化合物などが挙げられる。

【0034】

【化6】





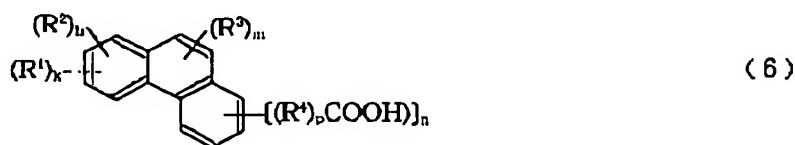
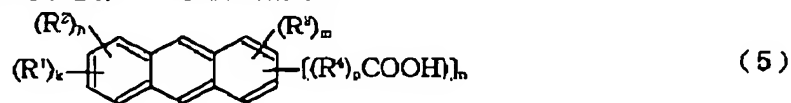
(式中、R<sup>5</sup>は酸不安定基である。)

【0035】本発明の式(1)、(2)の化合物は、下記式(5)、(6)で示される三環式芳香族骨格を有するカルボン酸誘導体から、容易にかつ安価に合成すること

とができる。

【0036】

【化7】



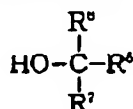
(式中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>, p, k, h, m, nはそれぞれ前記 50 と同様である。)

(8)

特開平10-120628

13

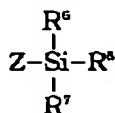
【0037】この場合、酸不安定基として上記一般式(3a)で表わされる基をもつ化合物の合成法としては種々の方法があり、特に限定されるものではないが、好ましい例として、上記式(5)、(6)で示されるカルボン酸に無水トリフルオロ酢酸を反応させ、次いで下



(式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は前記と同様である。)

【0039】上記反応において、無水トリフルオロ酢酸の使用量は、式(5)、(6)で示されるカルボン酸中のカルボキシル基1モルに対して1~10モル、特に1~5モルの割合で添加することが好ましい。また、アルコール類の使用量は、式(5)、(6)で示されるカルボン酸中のカルボキシル基1モルに対して1~10モル、特に1~5モルの割合で添加することが好ましい。

【0040】上記反応は、塩化メチレン、THFなどの有機溶媒中で70~50℃の温度範囲で行うことが好

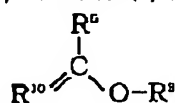


(式中Zは例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子であり、 $R^6$ ~ $R^8$ は前記と同様である。)

【0043】この場合、上記式(8)のハロゲン化シリルアルキルの使用量は、上記式(5)又は(6)で示されるカルボン酸中のカルボキシル基1モルに対して1~10モル、特に1~5モルの割合で添加することが望ましい。

【0044】触媒として用いられる塩基は特に限定されるものではないが、具体例としては炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムtert-ブチラートなどのアルカリ金属塩類、トリエチルアミン、ジイソプロピルメチルアミン、ジメチルアミン、ピリジン、4-N,N-ジメチルアミノピリジン、4-(1-ピペリジノ)ピリジンなどの有機塩基類などが挙げられる。上記塩基の使用量は、式(8)で表わされるハロゲン化ホスゲルに対し、1~10モル当量用いることが好ましい。

【0045】用いられる反応溶媒は特に限定されるものではないが、具体例としてはテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル



(式中、 $R^6$ 、 $R^8$ はそれぞれ前記と同様であり、 $R^{10}$ は

14

記式(7)で表わされるアルコール類を反応させる方法がある。この方法はJ. Org. Chem., 30, 927 (1965)に準じて行うことができる。

【0038】

【化8】

(7)

10 ましい。反応時間は条件によって適宜選択できるが、ほぼ30分~4時間程度で終了する。

【0041】また、酸不安定基として上記一般式(3b)で表わされる基をもつ化合物の合成法としては種々の方法があり、特に限定されるものではないが、好ましい例として式(5)、(6)で示されるカルボン酸に塩基触媒下、下記式(8)で表わされるハロゲン化シリルアルキルを反応させる方法がある。

【0042】

【化9】

(8)

類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン系炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒、あるいはそれらの混合溶媒などが挙げられ、これらの中でも特に塩化メチレン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどが好ましい。

【0046】この場合の反応温度は0~100℃が好適であり、特に20~70℃が好ましい。また、反応時間は適宜選択できるが、ほぼ30分~4時間程度である。

【0047】更に、酸不安定基として上記一般式(3c)で表わされる基をもつ化合物の合成法としては種々の方法があり特に限定されるものではないが、好ましい一例として式(5)、(6)で示されるカルボン酸に酸触媒下で下記式(9)で表わされるビニルエーテル類を反応させる方法がある。

【0048】

【化10】

(9)

50 前記 $R^7$ から水素原子1個をのぞいた2個の基である。

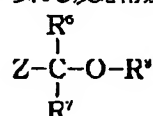
15

また、 $R^6$ と $R^9$ は互いに結合して環をなしていてもよい。）

【0049】この場合、上記式(9)のビニルエーテル類としては特に限定されるものではないが、具体例としてはメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、4-オキサー-2-ヘキセン、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン、2,3-ジヒドロフランなどが挙げられる。上記式(9)のビニルエーテル類の使用量は、式(5)又は(6)で示されるカルボン酸中のカルボキシル基1モルに対して1~10モル、特に1~5モルの割合が好ましい。

【0050】また、用いられる酸触媒は特に限定されるものではないが、具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸、*p*-トルエンスルホン酸ピリジニウム、*m*-ニトロベンゼンスルホン酸ピリジニウム等が挙げられる。上記酸触媒の使用量は、上記式(5)、(6)で示されるカルボン酸中のカルボキシル基1モルに対して0.001~1モルの割合で添加することが好ましい。

【0051】また、上記反応は溶媒を使用して行うことが好ましく、用いられる反応溶媒は特に限定されるもの



(式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $Z$ はそれぞれ前記と同様である。)

【0056】この場合、用いられるハロアルコキシアルキルは特に限定されるものではないが、具体例としては塩化メトキシメチル、臭化メトキシメチル、ヨウ化メトキシメチル、塩化エトキシエチル、塩化エトキシメチル、臭化エトキシメチル、塩化メトキシエトキシメチル、塩化テトラヒドロフランニル、塩化テトラヒドロピラニルなどが挙げられる。式(10)で表わされるハロアルコキシアルキルは、原料である式(5)、(6)のカルボン酸誘導体のカルボキシル基に対し1~10モル当量用いることが好ましい。

【0057】また、用いられる塩基は特に限定されるものではないが、具体例としては炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウム*tert*-ブチラートなどのアルカリ金属塩類、またはトリエチルアミン、ジイソプロピルメチルアミン、ジメチルアニリン、ピリジン、4-*N*, *N*-ジメチルアミノピリジン、4-(1-ピペリジノ)ピリジンなどの有機塩基類のほか、種々の相関移動触媒も挙げられる。上記塩基の使用量

(9)

特開平10 120628

16

ではないが、具体例としてはテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン系炭化水素類、あるいはそれらの混合溶媒などが挙げられるが、これらの中でも特にテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、あるいはそれらと塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン系炭化水素類の混合物などが好ましい。

【0052】反応温度は0℃から溶媒の沸点の範囲で行うことができる。反応時間は条件によって適宜選択できるが、ほぼ30分~24時間程度で終了する。

【0053】反応終了後はアルカリで触媒の酸を中和し、溶媒層を水洗・濃縮した後、再結晶ないしカラム分取を行うことで、目的とする化合物を得ることができる。

【0054】酸不安定基として上記一般式(3c)で表わされる基をもつ化合物の合成法として好ましい第二の例として、式(5)、(6)で示されるカルボン酸に塩基触媒下で下記式(10)で表わされるハロアルコキシアルキルを反応させる方法がある。

【0055】

【化11】

(10)

は、上記式(5)、(6)で表わされるカルボン酸中のカルボキシル基に対し1~10モル当量用いることが好ましい。

【0058】上記反応は溶媒を使用して行うことが好ましく、用いられる反応溶媒は特に限定されるものではないが、具体例としてはメタノール、エタノール、プロパノール、2-メチルエタノール、ブタノール、*tert*-ブチルアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン系炭化水素類、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒、あるいはそれらの混合溶媒などが挙げられ、これらの中でも特にアセトン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミドなどが好ましい。また相関移動反応においてはこれらの有機溶媒と水との二相系などが挙げられる。

【0059】反応温度は0℃から溶媒の沸点の範囲で行うことができる。反応時間は条件によって適宜選択できるが、ほぼ30分~24時間程度で終了する。反応終了後は水により反応を停止し、溶媒層を水洗・濃縮した。

(10)

特開平10 120628

17

後、再結晶ないしカラム分取を行うことで、目的とする化合物を得ることができる。

【0060】上記式(1)又は(2)の化合物は、化学増幅ポジ型レジスト材料の光吸収剤として有用である。この場合、光吸収剤は上記式(1)及び(2)の化合物の1種類を単独で使用しても、あるいは2種類以上を混合して使用してもよい。

【0061】

【発明の効果】本発明の式(1)、(2)の化合物は、化学増幅ポジ型レジスト材料用の光吸収剤として用いた場合、昇華性がなく、遠紫外領域における光吸収がきわめて大きく、さらに酸の存在下に分解してカルボン酸を遊離する。従って、これを配合した化学増幅ポジ型レジスト材料は、たとえば遠紫外線・電子線・X線などの高エネルギー線、特にKrFエキシマレーザーに感応し、定在波やハレーションの発現を抑止する一方で溶解特性や保存安定性に悪影響を与えることがなく、微細加工技術に適した高解像性を有する。

【0062】

【実施例】以下、実施例及び配合例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部である。

【0063】【実施例1】9-アントラセンカルボン酸tert-アミル(前記式(4a)において $R^5 = \text{tert-アミル基の化合物}$ )の合成

9-アントラセンカルボン酸(前記式(4a)において

< $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)>

(a)	0.89	3重項	3H
(b)	1.60	4重項	2H
(c)	1.80	1重項	6H
(d)	7.26~7.58	多重項	4H
(e)	8.00~8.11	多重項	4H
(f)	8.48	1重項	1H

<IR: ( $\text{cm}^{-1}$ )>

3081、3052、2973、2933、2867、1714、1625、1560、1523、1486、1473、1457、1456、1444、1413、1392、1367、1319、1290、1265、1236、1160、1145、1014、997、952、887、850、788、728、669、640、619、601、551、528、462

<元素分析値(%):  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ >

理論値 C: 82.2 H: 6.9

実測値 C: 82.5 H: 7.0

【0066】【実施例2】9-アントラセンカルボン酸メトキシメチル(前記式(4a)において $R^5 = \text{メトキシメチル基の化合物}$ )の合成

9-アントラセンカルボン酸6.65g (0.03mol)とトリエチルアミン4.9g (0.09mol)を

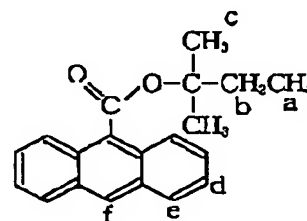
18

$R^5 = \text{H}$ の化合物) 11.1g (0.05mol)をTHF 50gに溶解した。これを氷冷下5℃以下に保ちつつ、トリフルオロ酢酸無水物42.0g (0.2mol)を10分かけて滴下した。0~5℃で2時間攪拌した後、室温で更に2時間熟成した。これを再び氷冷し、5℃以下に保ちつつtert-アミルアルコール35.3g (0.4mol)を滴下した。滴下終了後、室温で2時間熟成した。反応終了後、10%水酸化ナトリウム水溶液191gを反応液に投入して酸を中和し、ジエチルエーテル202gで抽出した。有機層を2度水洗した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、THF-ヘキサン溶媒からの再結晶により精製した。収量8.5g (収率58%)、純度98.0%。

【0064】得られた9-アントラセンカルボン酸tert-アミルの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外スペクトル(IR)、及び元素分析の結果を下記に示す。

【0065】

【化12】



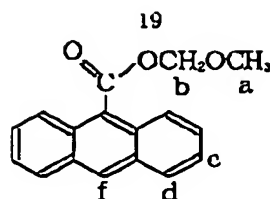
N,N-ジメチルホルムアミド30gに溶解した。室温下で30分攪拌した後、攪拌を続けながらクロロメチルメチルエーテル3.1g (0.04mol)を滴下した。更に、1時間攪拌した後、10℃で2時間熟成した。反応液に水102gを投入して反応を停止させ、ジクロロメタン114gで抽出した。有機層を水酸化ナトリウム溶液で洗浄し、更に水洗後、溶媒を減圧留去して結晶を得た。収量6.6g (収率83%)、純度98%。

【0067】得られた9-アントラセンカルボン酸メトキシメチルの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外スペクトル(IR)、及び元素分析の結果を下記に示す。

【0068】

【化13】

(11)

特開平10-120628  
20<<sup>1</sup>H NMR: CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm) >

(a)	3.66	1重項	3H
(b)	5.75	1重項	2H
(c)	7.26~7.59	多重項	4H
(d)	8.01~8.13	多重項	4H
(e)	8.54	1重項	1H

<IR: (cm<sup>-1</sup>) >

3056, 2993, 2956, 2827, 1720, 1627, 1560, 1523, 1473, 1452, 1446, 1438, 1415, 1351, 1290, 1265, 1220, 1195, 1164, 1162, 1145, 1093, 1016, 970, 935, 927, 902, 854, 850, 790, 761, 732, 669, 638, 603, 566, 551, 514, 457, 426

<元素分析値 (%) : C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>>

理論値 C: 76.7 H: 5.3

実測値 C: 76.9 H: 5.3

【0069】〔実施例3〕9-アントラセンカルボン酸エトキシエチル(前記式(4a)においてR<sup>5</sup>=エトキシエチル基の化合物)の合成

実施例2で用いたクロロメチルメチルエーテルの代わり

<<sup>1</sup>H NMR: DMSO, δ (ppm) >

(a)	1.15~1.20	3重項	3H
(b)	1.47~1.57	2重項	3H
(c)	3.58~3.80	多重項	2H
(d)	6.11~6.18	4重項	1H
(e)	7.47~7.80	多重項	4H
(f)	8.22~8.34	多重項	4H
(g)	8.75	1重項	1H

<元素分析値 (%) : C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>>

理論値 C: 77.5 H: 6.2

実測値 C: 77.6 H: 6.2

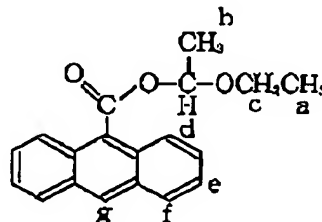
【0071】〔実施例4〕9-アントラセンカルボン酸テトラヒドロピラニル(前記式(4a)においてR<sup>5</sup>=テトラヒドロピラニル基の化合物)の合成

9-アントラセンカルボン酸 11.1g (0.05モル)をTHF 156gとジクロロメタン 155gの混合溶媒に溶解した。氷冷下撹拌しつつ、3,4-ジヒドロ-2Hピラン 21.0g (0.25モル)を滴下した。更に、20分間撹拌した後、脱水したp-トルエンスルホン酸 0.138g (0.0008モル)を加えて溶解した。そのまま0℃で1時間、室温で1時間撹拌したあと反応液を氷冷し、5%炭酸水素ナトリウム水溶液 2150

に1-クロロエチルエチルエーテルを用いる以外は実施例2と同様に反応を行ったところ、9-アントラセンカルボン酸エトキシエチルが純度97%、収率77%で得られた。得られた9-アントラセンカルボン酸エトキシエチルの核磁気共鳴スペクトル(NMR)及び元素分析の結果を下記に示す。

【0070】

【化14】



0gを加えて酸を中和し、反応を停止した。分液した有機層から溶媒を減圧留去して油状物を得た。この油状物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出溶媒:酢酸エチル-ヘキサン)で精製することにより、9-アントラセンカルボン酸テトラヒドロピラニル(下記構造式参照)を単離した。収量10.8g(収率71%)、純度99%。

【0072】得られた9-アントラセンカルボン酸テトラヒドロピラニルの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外スペクトル(IR)、及び元素分析の結果を下記に示す。

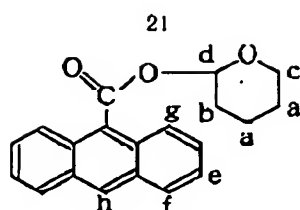
【0073】

【化15】

(12)

特開平10-120628

22

<<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm) >

(a)	1.88~2.09	多重項	4H
(b)	2.27~2.32	多重項	2H
(c)	4.11~4.29	二つの多重項	2H
(d)	6.93~6.95	三重項	1H
(e)	7.54~7.87	多重項	4H
(f)	8.30~8.33	二重項	2H
(g)	8.39~8.42	二重項	2H
(h)	8.81	一重項	1H

<sup>1</sup>H<IR: (cm<sup>-1</sup>) >

3399, 3054, 2977, 2944, 2881, 1716, 1625, 1523, 1454, 1446, 1390, 1357, 1321, 1286, 1265, 1222, 1197, 1168, 1153, 1128, 1118, 1056, 1022, 991, 937, 900, 896, 869, 854, 819, 792, 732, 684, 620, 603, 555, 520, 445, 424<元素分析値 (%) : C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>>

理論値 C: 78.4 H: 5.9

実測値 C: 78.3 H: 5.9

【0074】〔実施例5〕9-アントラセンカルボン酸テトラヒドロフラニル（前記式（4a）においてR<sup>5</sup>=テトラヒドロフラニル基の化合物）の合成

実施例4で用いた3, 4-ジヒドロ-2Hピランの代わりにジヒドロフランを用いる以外は実施例4と同様に反応を行ったところ、9-アントラセンカルボン酸テトラヒドロフラニルが純度98%、収率72%で得られた。

【0075】〔実施例6〕9-アントラセンカルボン酸n-プロポキシエチル（前記式（4a）においてR<sup>5</sup>=n-プロポキシエチル基の化合物）の合成

実施例4で用いた3, 4-ジヒドロ-2Hピランの代わりにn-プロピルビニルエーテルを用いる以外は実施例4と同様に反応を行ったところ、9-アントラセンカルボン酸n-プロポキシエチルが純度97%、収率68%で得られた。

【0076】〔実施例7〕9-アントラセンカルボン酸tert-ブトキシエチル（前記式（4a）においてR<sup>5</sup>=tert-ブトキシエチル基の化合物）の合成

実施例4で用いた3, 4-ジヒドロ-2Hピランの代わりにtert-ブチルビニルエーテルを用いる以外は実施例4と同様に反応を行ったところ、9-アントラセンカルボン酸tert-ブトキシエチルが純度98%、収率70%で得られた。

【0077】〔実施例8〕9-アントラセンカルボン酸

n-ブトキシエチル（前記式（4a）においてR<sup>5</sup>=n-ブトキシエチル基の化合物）の合成

実施例4で用いた3, 4-ジヒドロ-2Hピランの代わりにn-ブチルビニルエーテルを用いる以外は実施例4と同様に反応を行ったところ、9-アントラセンカルボン酸n-ブトキシエチルが純度98%、収率66%で得られた。

【0078】〔実施例9〕9-アントラセンカルボン酸iso-ブトキシエチル（前記式（4a）においてR<sup>5</sup>=iso-ブトキシエチル基の化合物）の合成

実施例4で用いた3, 4-ジヒドロ-2Hピランの代わりにiso-ブチルビニルエーテルを用いる以外は実施例4と同様に反応を行ったところ、9-アントラセンカルボン酸iso-ブトキシエチルが純度98%、収率75%で得られた。

【0079】〔実施例10〕9-アントラセンカルボン酸エトキシプロピル（前記式（4a）においてR<sup>5</sup>=エトキシプロピル基の化合物）の合成

実施例4で用いた3, 4-ジヒドロ-2Hピランの代わりに4-オキサー-2-ヘキセンを用いる以外は実施例4と同様に反応を行ったところ、9-アントラセンカルボン酸エトキシプロピルが純度99%、収率66%で得られた。

【0080】〔実施例11〕9-アントラセンカルボン酸トリメチルシリル（前記式（4a）においてR<sup>5</sup>=トリメチルシリル基の化合物）の合成

実施例2で用いたクロロメチルメチルエーテルの代わりに塩化トリメチルシリルを用いる以外は実施例2と同様に反応を行ったところ、9-アントラセンカルボン酸トリメチルシリルが純度97%、収率85%で得られた。

【0081】〔実施例12〕実施例1で用いた9-アントラセンカルボン酸（前記式（4a）においてR<sup>5</sup>=Hの化合物）の代わりに1-アントラセンカルボン酸（前記式（4b）においてR<sup>5</sup>=Hの化合物）を用い、かつtert-アミルアルコールの代わりにtert-ブチルアルコールを用いる以外は実施例1と同様に反応させ

(13)

特開平10 120628

23

たところ、次のような化合物が得られた。1-アントラセンカルボン酸tert-ブチル(前記式(4b))において $R^5 = \text{tert-ブチル基}$ の化合物)純度99%、収率46%

【0082】【実施例13~22】実施例2~11で用いた9-アントラセンカルボン酸(前記式(4a))において $R^5 = H$ の化合物)のかわりに1-アントラセンカルボン酸(前記式(4b))において $R^5 = H$ の化合物)を用いる以外は実施例2~11と同様に反応させたところ、それぞれ次のような化合物が得られた。

<実施例13>1-アントラセンカルボン酸メトキシメチル(前記式(4b))において $R^5 = \text{メトキシメチル基}$ の化合物)純度98%、収率80%

<実施例14>1-アントラセンカルボン酸エトキシエチル(前記式(4b))において $R^5 = \text{エトキシエチル基}$ の化合物)純度97%、収率77%

<実施例15>1-アントラセンカルボン酸テトラヒドロピラニル(前記式(4b))において $R^5 = \text{テトラヒドロピラニル基}$ の化合物)純度97%、収率66%

<実施例16>1-アントラセンカルボン酸テトラヒドロフラン(前記式(4b))において $R^5 = \text{テトラヒドロフラン基}$ の化合物)純度99%、収率69%

<実施例17>1-アントラセンカルボン酸n-プロポキシエチル(前記式(4b))において $R^5 = \text{n-プロポキシエチル基}$ の化合物)純度99%、収率75%

<実施例18>1-アントラセンカルボン酸tert-ブトキシエチル(前記式(4b))において $R^5 = \text{tert-ブトキシエチル基}$ の化合物)純度97%、収率60%

<実施例19>1-アントラセンカルボン酸n-ブトキシエチル(前記式(4b))において $R^5 = \text{n-ブトキシエチル基}$ の化合物)純度98%、収率64%

<実施例20>1-アントラセンカルボン酸iso-ブトキシエチル(前記式(4b))において $R^5 = \text{iso-ブトキシエチル基}$ の化合物)純度98%、収率60%

<実施例21>1-アントラセンカルボン酸コトキシプロピル(前記式(4b))において $R^5 = \text{コトキシプロピル基}$ の化合物)純度98%、収率55%

<実施例22>1-アントラセンカルボン酸トリメチルシリル(前記式(4b))において $R^5 = \text{トリメチルシリル基}$ の化合物)純度98%、収率82%

【0083】【実施例23~33】実施例12~22で用いた1-アントラセンカルボン酸の代わりに2-アントラセンカルボン酸(前記式(4c))において $R^5 = H$ の化合物)を用いる以外は実施例12~22と同様に反応させたところ、それぞれ次のような化合物が得られた。

<実施例23>2-アントラセンカルボン酸tert-ブチル(前記式(4c))において $R^5 = \text{tert-ブチル基}$ の化合物)純度99%、収率46%

24

<実施例24>2-アントラセンカルボン酸メトキシメチル(前記式(4c))において $R^5 = \text{メトキシメチル基}$ の化合物)純度98%、収率80%

<実施例25>2-アントラセンカルボン酸エトキシエチル(前記式(4c))において $R^5 = \text{エトキシエチル基}$ の化合物)純度97%、収率77%

<実施例26>2-アントラセンカルボン酸テトラヒドロピラニル(前記式(4c))において $R^5 = \text{テトラヒドロピラニル基}$ の化合物)純度97%、収率66%

10 <実施例27>2-アントラセンカルボン酸テトラヒドロフラン(前記式(4c))において $R^5 = \text{テトラヒドロフラン基}$ の化合物)純度99%、収率69%

<実施例28>2-アントラセンカルボン酸n-プロポキシエチル(前記式(4c))において $R^5 = \text{n-プロポキシエチル基}$ の化合物)純度99%、収率75%

<実施例29>2-アントラセンカルボン酸tert-ブトキシエチル(前記式(4c))において $R^5 = \text{tert-ブトキシエチル基}$ の化合物)純度97%、収率60%

20 <実施例30>2-アントラセンカルボン酸n-ブトキシエチル(前記式(4c))において $R^5 = \text{n-ブトキシエチル基}$ の化合物)純度98%、収率64%

<実施例31>2-アントラセンカルボン酸iso-ブトキシエチル(前記式(4c))において $R^5 = \text{iso-ブトキシエチル基}$ の化合物)純度98%、収率60%

<実施例32>2-アントラセンカルボン酸コトキシプロピル(前記式(4c))において $R^5 = \text{コトキシプロピル基}$ の化合物)純度98%、収率60%

30 <実施例33>2-アントラセンカルボン酸トリメチルシリル(前記式(4c))において $R^5 = \text{トリメチルシリル基}$ の化合物)純度99%、収率86%

【0084】【実施例34】9-アントラセンメトキシ酢酸tert-ブチル(前記式(4c))において $R^5 = \text{tert-ブチル基}$ の化合物)の合成

60%水素化ナトリウム6.7g(0.17mol)をヘキサン60gで洗浄し、すぐにTHF306gと9-ヒドロキシメチルアントラセン29.1g(0.14mol)を加えて攪拌した。室温で20分攪拌、65℃で1時間還流攪拌したあと反応液を冷却し、氷冷下でプロピル酢酸エチル28.0g(0.17mol)とTHF23gの混合物を10分間かけて滴下した。この反応液を室温で1時間、さらに65℃で1時間熟成したあと冷却し、0.1%塩化アンモニウム水溶液で反応を停止した。エーテル200gで抽出した有機層を水洗し、溶媒を留去すると結晶と油状物の混合物が得られた。これを再びエーテルに溶解、不溶物をろ別したあと硫酸マグネシウムで乾燥してから溶媒を留去した。得られた褐色の油状物をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液:酢酸エチル-ヘキサン1:10)で精製すると、9-アントラセンメトキシ酢酸エチル(前記式(4c))においてR

(14)

特開平10 120628

25

<sup>5</sup>=エチル基の化合物)が白色結晶として得られた。収量14.2g(収率34.5%)、純度95%。

【0085】得られた9-アントラセンメトキシ酢酸エチル14.2gにメタノール145gを加え50℃に加熱して溶解し、3%水酸化ナトリウム水溶液100gを滴下した。75℃で30分還流したあと反応液を冷却し、溶媒を留去した。固体状の残渣にエーテル200gと水300gを加え、濃塩酸を用いて液性を酸性にすると、結晶が界面に析出した。これをろ別してTHF-エーテルの混合溶媒に溶解して水洗した後、エタノールから再結晶することにより、9-アントラセンメトキシ酢酸エチル(前記式(4e)においてR<sup>5</sup>=Hの化合物)を白色結晶として得た。収量6.9g(収率53%)、純度97%。

【0086】得られた9-アントラセンメトキシ酢酸を、実施例12で用いた1-アントラセンカルボン酸のかわりに用いる以外は実施例12と同様に反応させたところ、9-アントラセンメトキシ酢酸tert-ブチルが得られた。純度99%、収率51%。

【0087】【実施例35~44】実施例13~22で用いた1-アントラセンカルボン酸の代わりに9-アントラセンメトキシ酢酸(前記式(4e)においてR<sup>5</sup>=Hの化合物)を用いる以外は実施例12~20と同様に反応させたところ、それぞれ次のような化合物が得られた。

<実施例35>9-アントラセンメトキシ酢酸メトキシメチル(前記式(4e)においてR<sup>5</sup>=メトキシメチル基の化合物)純度98%、収率76%

<実施例36>9-アントラセンメトキシ酢酸エトキシエチル(前記式(4e)においてR<sup>5</sup>=エトキシエチル基の化合物)純度96%、収率61%

<実施例37>9-アントラセンメトキシ酢酸テトラヒドロピラニル(前記式(4e)においてR<sup>5</sup>=テトラヒドロピラニル基の化合物)純度98%、収率59%

<実施例38>9-アントラセンメトキシ酢酸テトラヒドロフランニル(前記式(4e)においてR<sup>5</sup>=テトラヒドロフランニル基の化合物)純度98%、収率72%

<実施例39>9-アントラセンメトキシ酢酸n-プロポキシエチル(前記式(4e)においてR<sup>5</sup>=n-プロポキシエチル基の化合物)純度98%、収率68%

<実施例40>9-アントラセンメトキシ酢酸tert-ブトキシエチル(前記式(4e)においてR<sup>5</sup>=tert-ブトキシエチル基の化合物)純度97%、収率60%

<実施例41>9-アントラセンメトキシ酢酸n-ブトキシエチル(前記式(4e)においてR<sup>5</sup>=n-ブトキシエチル基の化合物)純度98%、収率69%

<実施例42>9-アントラセンメトキシ酢酸iso-ブトキシエチル(前記式(4e)においてR<sup>5</sup>=iso-ブトキシエチル基の化合物)純度98%、収率66%

26

<実施例43>9-アントラセンメトキシ酢酸エトキシプロピル(前記式(4e)においてR<sup>5</sup>=エトキシプロピル基の化合物)純度98%、収率66%

<実施例44>9-アントラセンメトキシ酢酸トリメチルシリル(前記式(4e)においてR<sup>5</sup>=トリメチルシリル基の化合物)純度98%、収率75%

【0088】【実施例45~56】実施例34~44で用いた9-ヒドロキシカルボニルメトキシメチルアントラセンのかわりに1,2,10-(6-メチルアントラセン)三オキシ酢酸(前記式(4f)においてR<sup>5</sup>=Hの化合物)を用いる以外は実施例34~44と同様に反応させたところ、それぞれ次のような化合物が得られた。

<実施例45>1,2,10-(6-メチルアントラセン)二オキシ酢酸tert-ブチル(前記式(4f)においてR<sup>5</sup>=tert-ブチル基の化合物)純度99%、収率51%。

<実施例46>1,2,10-(6-メチルアントラセン)三オキシ酢酸メトキシメチル(前記式(4f)においてR<sup>5</sup>=メトキシメチル基の化合物)純度98%、収率76%

<実施例47>1,2,10-(6-メチルアントラセン)三オキシ酢酸エトキシエチル(前記式(4f)においてR<sup>5</sup>=エトキシエチル基の化合物)純度96%、収率61%

<実施例48>1,2,10-(6-メチルアントラセン)三オキシ酢酸テトラヒドロピラニル(前記式(4f)においてR<sup>5</sup>=テトラヒドロピラニル基の化合物)純度98%、収率59%

<実施例49>1,2,10-(6-メチルアントラセン)三オキシ酢酸テトラヒドロフランニル(前記式(4f)においてR<sup>5</sup>=テトラヒドロフランニル基の化合物)純度98%、収率72%

<実施例50>1,2,10-(6-メチルアントラセン)三オキシ酢酸n-プロポキシエチル(前記式(4f)においてR<sup>5</sup>=n-プロポキシエチル基の化合物)純度98%、収率68%

<実施例51>1,2,10-(6-メチルアントラセン)三オキシ酢酸tert-ブトキシエチル(前記式(4f)においてR<sup>5</sup>=tert-ブトキシエチル基の化合物)純度97%、収率60%

<実施例52>1,2,10-(6-メチルアントラセン)三オキシ酢酸n-ブトキシエチル(前記式(4f)においてR<sup>5</sup>=n-ブトキシエチル基の化合物)純度98%、収率69%

<実施例53>1,2,10-(6-メチルアントラセン)三オキシ酢酸iso-ブトキシエチル(前記式(4f)においてR<sup>5</sup>=iso-ブトキシエチル基の化合物)純度98%、収率66%

<実施例54>1,2,10-(6-メチルアントラセ



27

ン) ミオキシ酢酸エトキシプロピル (前記式 (4 f) において  $R^5$  = メトキシプロピル基の化合物) 純度 98%、収率 66%

<実施例 55> 1, 2, 10- (6-メチルアントラセン) ミオキシ酢酸トリメチルシリル (前記式 (4 f) において  $R^5$  = トリメチルシリル基の化合物) 純度 98%、収率 79%

【0089】 [実施例 56~66] 実施例 12~22 で用いた 1-アントラセンカルボン酸のかわりに 4-フェナントレンカルボン酸 (前記式 (4 g) において  $R^5$  = H の化合物) を用いる以外は実施例 12~22 と同様に反応させたところ、それぞれ次のような化合物が得られた。

<実施例 56> 4-フェナントレンカルボン酸 tert-ブチル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = tert-ブチル基の化合物) 純度 99%、収率 46%

<実施例 57> 4-フェナントレンカルボン酸メトキシメチル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = メトキシメチル基の化合物) 純度 98%、収率 80%

<実施例 58> 4-フェナントレンカルボン酸エトキシエチル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = エトキシエチル基の化合物) 純度 97%、収率 77%

<実施例 59> 4-フェナントレンカルボン酸テトラヒドロピラニル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = テトラヒドロピラニル基の化合物) 純度 97%、収率 66%

<実施例 60> 4-フェナントレンカルボン酸テトラヒドロフラニル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = テトラヒドロフラニル基の化合物) 純度 99%、収率 69%

<実施例 61> 4-フェナントレンカルボン酸 n-プロポキシエチル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = n-プロポキシエチル基の化合物) 純度 99%、収率 75%

<実施例 62> 4-フェナントレンカルボン酸 tert-ブトキシエチル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = tert-ブトキシエチル基の化合物) 純度 97%、収率 60%

<実施例 63> 4-フェナントレンカルボン酸 n-ブトキシエチル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = n-ブトキシエチル基の化合物) 純度 98%、収率 64%

<実施例 64> 4-フェナントレンカルボン酸 isobutoxy (前記式 (4 g) において  $R^5$  = isobutoxy 基の化合物) 純度 98%、収率 60%

<実施例 65> 4-フェナントレンカルボン酸エトキシプロピル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = エトキシプロピル基の化合物) 純度 98%、収率 60%

<実施例 66> 4-フェナントレンカルボン酸トリメチルシリル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = トリメチルシリル基の化合物) 純度 98%、収率 81%

【0090】 [実施例 67~77] 実施例 12~22 で用いた 1-アントラセンカルボン酸の代わりに 9- (1-エトキシ-5-メトキシエチルフェナントレン) カルボン酸 (前記式 (4 h) において  $R^5$  = H の化合物) を

(15)

特開平 10 120628

28

用いる以外は実施例 12~22 と同様に反応させたところ、それぞれ次のような化合物が得られた。

<実施例 67> 9- (1-エトキシ-5-メトキシエチルフェナントレン) カルボン酸 tert-ブチル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = tert-ブチル基の化合物) 純度 99%、収率 55%

<実施例 68> 9- (1-エトキシ-5-メトキシエチルフェナントレン) カルボン酸メトキシメチル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = メトキシメチル基の化合物) 純度 99%、収率 91%

<実施例 69> 9- (1-エトキシ-5-メトキシエチルフェナントレン) カルボン酸エトキシエチル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = エトキシエチル基の化合物) 純度 99%、収率 89%

<実施例 70> 9- (1-エトキシ-5-メトキシエチルフェナントレン) カルボン酸テトラヒドロピラニル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = テトラヒドロピラニル基の化合物) 純度 99%、収率 66%

<実施例 71> 9- (1-エトキシ-5-メトキシエチルフェナントレン) カルボン酸テトラヒドロフラニル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = テトラヒドロフラニル基の化合物) 純度 99%、収率 69%

<実施例 72> 9- (1-エトキシ-5-メトキシエチルフェナントレン) カルボン酸 n-プロポキシエチル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = n-プロポキシエチル基の化合物) 純度 99%、収率 70%

<実施例 73> 9- (1-エトキシ-5-メトキシエチルフェナントレン) カルボン酸 tert-ブトキシエチル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = tert-ブトキシエチル基の化合物) 純度 99%、収率 69%

<実施例 74> 9- (1-エトキシ-5-メトキシエチルフェナントレン) カルボン酸 n-ブトキシエチル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = n-ブトキシエチル基の化合物) 純度 99%、収率 62%

<実施例 75> 9- (1-エトキシ-5-メトキシエチルフェナントレン) カルボン酸 isobutoxy (前記式 (4 g) において  $R^5$  = tert-ブチル基の化合物) 純度 99%、収率 75%

<実施例 76> 9- (1-エトキシ-5-メトキシエチルフェナントレン) カルボン酸エトキシプロピル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = tert-ブチル基の化合物) 純度 99%、収率 73%

<実施例 77> 9- (1-エトキシ-5-メトキシエチルフェナントレン) カルボン酸トリメチルシリル (前記式 (4 g) において  $R^5$  = トリメチルシリル基の化合物) 純度 99%、収率 86%

【0091】 上記の実施例 1~4 の新規な化合物をそれぞれ Dy c. 1~Dy c. 4 とし、比較品として従来の光吸収剤 Dy c. 10 及び Dy c. 11 の 248 nm における紫外吸収スペクトル (溶媒: メタノール) のモル

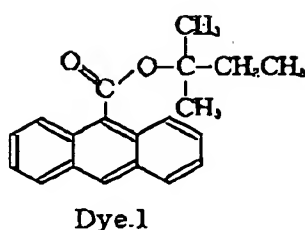
(16)

特開平10 120628

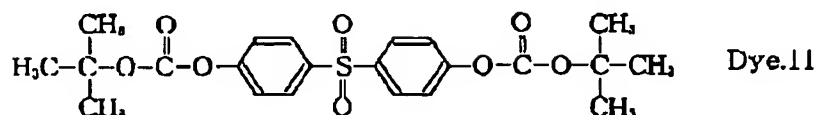
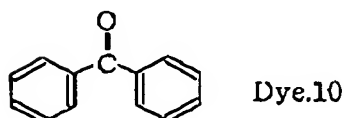
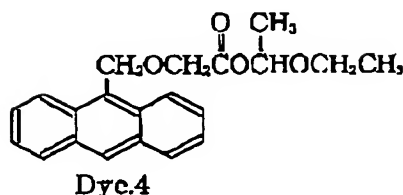
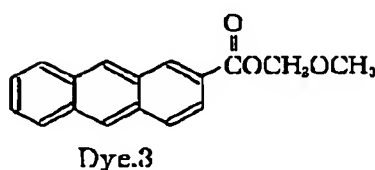
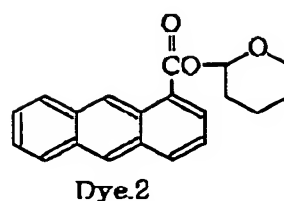
30

吸光係数を表1に示す。

【0092】



【化16】



【0093】

【表1】

	光吸収剤	モル吸光係数 (248nm)
実施例	Dye.1	94200
	Dye.2	98800
	Dye.3	95200
	Dye.4	87000
比較品	Dye.10	16800
	Dye.11	14500

【0094】表1の結果から明らかなように、本発明の化合物は、248nmの吸光度を従来の光吸収剤に比べて大幅に大きくすることができることがわかった。

【0095】【配合例1～20、比較配合例1～7】水酸基の水素原子を部分的にtert-ブトシキカルボニル基で保護した下記式(Polym. 1)で示されるポリヒドロキシステレン、水酸基の水素原子を部分的にジ

2)で示されるポリヒドロキシステレン、水酸基の水素原子を部分的に1-エトキシカルボニル基で保護した下記式(Polym. 3)で示されるポリヒドロキシステレン、または水酸基の水素原子を部分的にtert-ブトシキカルボニル基および1-エトキシカルボニル基で保護した(Polym. 4)で示されるポリヒドロキシステレンと、オニウム塩、ピロガロールのスルホン酸誘導体、ベンジルスルホン酸誘導体、ビスアルキルスルホン酸誘導体、

(17)

特開平10 120628

31

アゾメタン誘導体、N-スルホニルオキシイミド誘導体から選ばれる下記式(PAG. 1)から(PAG. 7)で示される酸発生剤と、ビスフェノールAのフェノール性水酸基をtert-ブトキシカルボニル基で置換した化合物、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4-(4-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)プロパンのフェノール性水酸基をtert-ブトキシカルボニル基またはエトキシエチル基で部分的に置換した化合物から選ばれる下記式(DRI. 1)から(DRI. 3)で示される溶解制御剤と、下記式(Dye. 1)から(Dye. 11)で示される光吸収剤を溶剤に溶解し、表2~4に示す各種組成のレジスト材料を調製した。

【0096】得られたレジスト材料を0.2μmのテフロン製フィルターで濾過することによりレジスト液を調製した後、このレジスト液をシリコンウェハー上へスピコートし、0.7μmに塗布した。

【0097】次いで、このシリコンウェハーを100℃のホットプレートで120秒間ベークした。更に、ポリ

32

シマレーザーステッパー(ニコン社、NSR2005 EXNA=0.5)を用いて露光し、90℃で90秒間ベークを施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0098】得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表2~4に示す。

レジストパターン評価方法:まず、感度(E1h)を求めた。次に、0.30μmのラインアンドスペースのトップとボトムを1:1で解像する露光量を最適露光量(感度:Eop)として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。また解像したレジストパターンの形状、定在波発現の有無は走査型電子顕微鏡を用いて観察した。スカム発生の有無も、走査型電子顕微鏡を用いて観察することにより確認した。

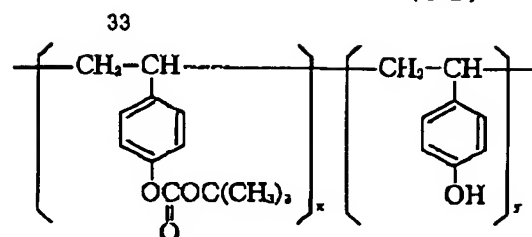
【0099】

【化17】

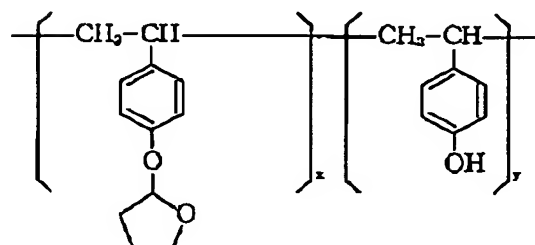
(18)

特開平10-120628

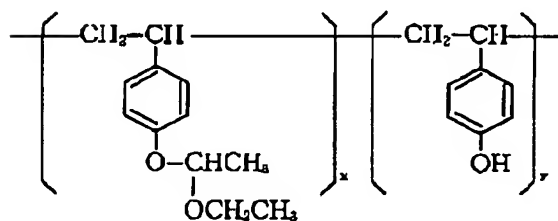
34



Polym.1



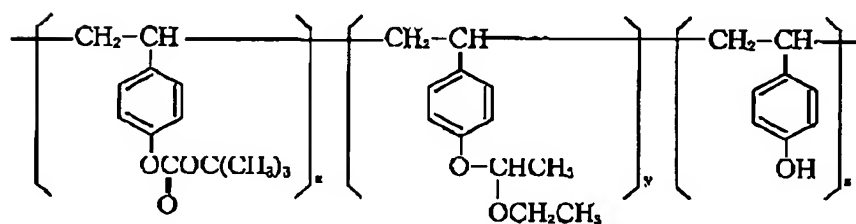
Polym.2



Polym.3

$$x/(x+y)=0.1\sim 0.5$$

重量平均分子量 5000~50000



Polym.4

$$x/(x+y+z)=0.1\sim 0.5$$

$$y/(x+y+z)=0.1\sim 0.5$$

重量平均分子量 5000~50000

【化18】

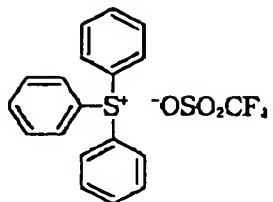
【0100】

(19)

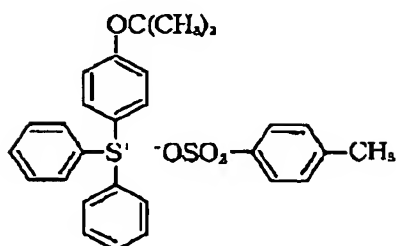
特開平10-120628

35

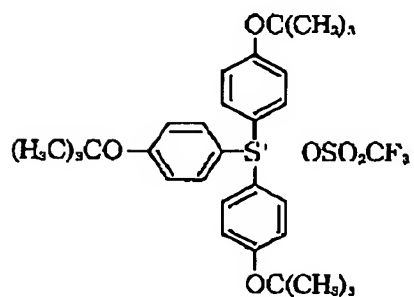
36



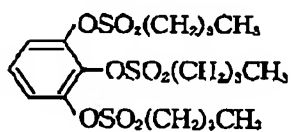
PAG.1



PAG.2



PAG.3



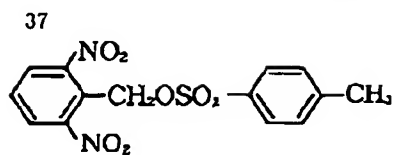
PAG.4

[0101]

[119]

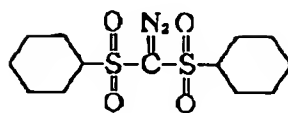
(20)

特開平10 120628

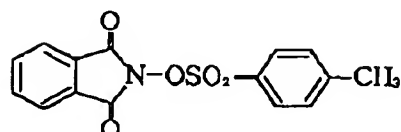


38

PAG.5



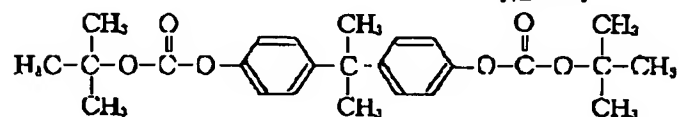
PAG.6



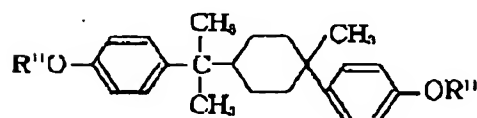
PAG.7

【0102】

【化20】



DRI.1

R''=-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (50%), H (50%)

DRI.2

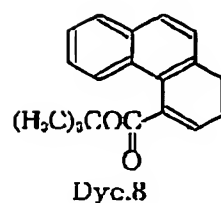
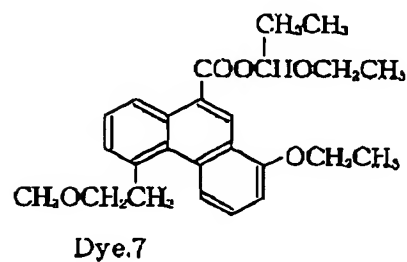
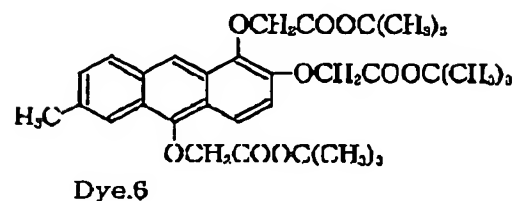
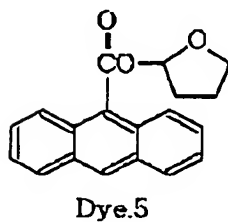
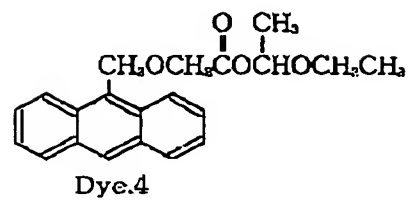
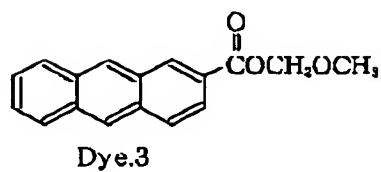
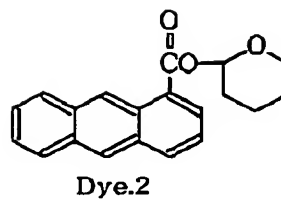
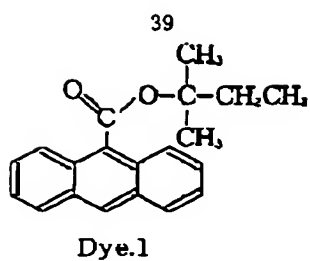
R''=-CH(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (50%), H (50%)

DRI.3

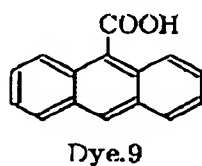
【0103】

【化21】

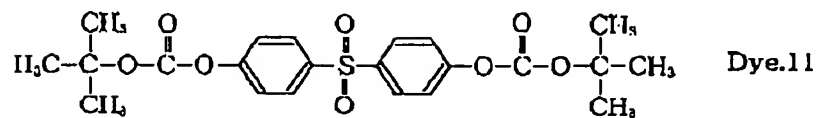
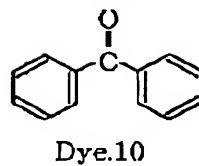
(21)

特開平10・120628  
40

【0104】



【化22】



【0105】

【表2】

(22)

特開平10-120628

41

42

配 分 例	レジスト材料 (括弧内: 組成比 (単位: 重量部))						解像度 ( $\mu\text{m}$ )	定在波 の発現	パター ン形状
	アルカリ可 溶性樹脂	酸発生剤	溶解制 御剤	溶媒	含窒素 化合物	光敏 剤			
1	Polym.1 (80)	PAG.1 (5)	DRL1 (15)	PGMEA (450)	-	Dye.1 (0.75)	0.24	無	矩形
2	Polym.2 (80)	PAG.2 (5)	DRL2 (15)	PGMEA (450)	-	Dye.2 (0.75)	0.22	無	矩形
3	Polym.3 (80)	PAG.3 (5)	DRL8 (15)	PGMEA (450)	-	Dye.2 (0.75)	0.22	無	矩形
4	Polym.4 (80)	PAG.2 (1) PAG.6 (4)	DRL2 (20)	PGMEA (450)	-	Dye.2 (0.40) Dye.5 (0.35)	0.24	無	矩形
5	Polym.4 (80)	PAG.2 (3) PAG.5 (2)	DRL2 (20)	PGMEA (450)	-	Dye.4 (0.75)	0.22	無	矩形
6	Polym.4 (80)	PAG.3 (3) PAG.7 (2)	DRL2 (20)	EL/BA (500)	-	Dye.4 (0.40) Dye.7 (0.40)	0.22	無	矩形
7	Polym.1 (40) Polym.2 (40)	PAG.2 (5)	DRL2 (20)	EL/BA (500)	-	Dye.5 (0.75)	0.22	無	矩形
8	Polym.4 (80)	PAG.4 (3) PAG.5 (2)	DRL1 (15)	PGMEA (450)	-	Dye.1 (0.75)	0.22	無	矩形
9	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL8 (15)	PGMEA (450)	-	Dye.3 (0.75)	0.22	無	矩形
10	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL5 (20)	PGMEA (450)	-	Dye.4 (0.75)	0.23	無	矩形

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテル (15wt%) の混合溶液  
アセテート

【0106】

EL/BA: 乳酸エチル (85wt%) と酢酸ブチル

【表3】

配 分 例	レジスト材料 (括弧内: 組成比 (単位: 重量部))						解像度 ( $\mu\text{m}$ )	定在波 の発現	パター ン形状
	アルカリ可 溶性樹脂	酸発生剤	溶解制 御剤	溶媒	含窒素 化合物	光敏 剤			
11	Polym.4 (80)	PAG.3 (5)	DRL6 (20)	PGMEA (450)	-	Dye.5 (0.75)	0.24	無	矩形
12	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL1 (15)	EL/BA (500)	NMP (0.1)	Dye.6 (0.75)	0.22	無	矩形
13	Polym.1 (30) Polym.3 (50)	PAG.3 (5)	DRL8 (15)	EL/BA (500)	PE (0.06)	Dye.2 (0.75)	0.20	無	矩形
14	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL2 (15)	PGMEA (450)	TEA (0.06)	Dye.1 (0.75)	0.20	無	矩形
15	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL3 (10)	PGMEA (450)	-	Dye.7 (0.75)	0.26	無	矩形
16	Polym.4 (80)	PAG.3 (5)	DRL4 (10)	PGMEA (450)	-	Dye.8 (0.75)	0.26	無	矩形
17	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL3 (10)	PGMEA (450)	-	Dye.6 (0.40) Dye.8 (0.40)	0.26	無	矩形
18	Polym.1 (80)	PAG.2 (3) PAG.5 (2)	DRL6 (10)	EIPA (500)	-	Dye.5 (0.75)	0.26	無	矩形
19	Polym.1 (30) Polym.2 (50)	PAG.2 (5)	DRL5 (10)	PGMEA (450)	-	Dye.1 (0.75)	0.26	無	矩形
20	Polym.4 (80)	PAG.3 (3) PAG.5 (2)	DRL3 (10)	PGMEA (450)	-	Dye.2 (0.75)	0.26	無	矩形

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテル (15wt%) の混合溶液  
アセテート

EIPA: 1-エトキシ 2-プロパノール

EL/BA: 乳酸エチル (85wt%) と酢酸ブチル

NMP: N-メチルピロリドン



(23)

特開平10-120628

43

44

PE: ピペリジンエタノール

【0107】

TEA: トリエタノールアミン

【表4】

比較 配合 例	レジスト材料 [括弧内: 組成比 (単位: 重量部)]						溶解度 ( $\mu$ m)	定着液 の発現	ペタ- ン形状
	アルカリ可 溶性樹脂	酸発生剤	溶解制 御剤	溶剤	金属素 化合物	光敏 剤			
1	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL9 (15)	PGMEA (450)	-	Dye.10 (5)	0.28	強い	丸い
2	Polym.1 (40) Polym.3 (40)	PAG.2 (1) PAG.4 (4)	DRL9 (15)	PGMEA (450)	-	Dye.10 (5)	0.28	強い	丸い
3	Polym.4 (80)	PAG.3 (5)	DRL10 (15)	PGMEA (450)	-	Dye.11 (5)	0.28	有	スカム あり
4	Polym.4 (80)	PAG.7 (2) PAG.7 (2)	DRL10 (15)	EIPA (500)		Dye.11 (5)	0.28	有	スカム あり
5	Polym.1 (40) Polym.3 (40)	PAG.4 (1) PAG.5 (4)	DRL10 (15)	EL/BA (500)	-	Dye.10 (5)	0.28	有	丸い
6	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL7 (10)	PGMEA (450)	-	Dye.9 (0.75)	0.28	無	丸い
7	Polym.4 (80)	PAG.3 (1) PAG.4 (4)	DRL7 (10)	PGMEA (450)	-	Dye.9 (0.75)	0.28	無	丸い

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテル 20 EL/BA: 乳酸エチル (85wt%) と酢酸ブチル  
アセテート (15wt%) の混合溶液

EIPA: 1-エトキシ-2-プロパノール

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

G03F 7/004  
7/039

識別記号

501  
601

FI

G03F 7/004 501  
7/039 601

(72) 発明者 名倉 茂広

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

**Partial English Translation of**  
**LAI OPEN unexamined**  
**JAPANESE PATENT APPLICATION**  
**Publication No. 10-303114**

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an exposure apparatus for burning a pattern drawn on a reticle onto a wafer by a projection optical system, and more particularly to an immersion exposure apparatus.